

HIGH-TEMPERATURE INVAR ALLOYS DESTINED TO MATCH WITH CERAMICS OF HIGH-TEMPERATURE FUEL CELLS.

Yu.L.Rodionov, I.A.Korms, S.V.Mishanin¹⁾ and B.M.Mogutnov.

I.P.Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, 9/23, 2nd Baumanskaya str., Moscow 105005, Russia

¹⁾ Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Scientific-Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Nixhni Novgorod region. 607190, Russia.

The work is devoted to the development of alloys for coordination in heat expansion with Zirconium ceramics $ZrO_2+(10-12)\% Y_2O_3$ of the fuel cells operating at the temperature of 800-900° C. Metal materials applied for the fabrication of the components of such elements should have the following complex of properties.

1. Heat resistance up to 900 °C combined with high corrosion resistance.
2. The value of heat expansion in the range of temperatures 100 - 850 °C should be in the interval $(6,9-10)\times 10^{-6} K^{-1}$.
3. Stability of properties at thermocycling in the interval between 200-850 °C.
4. Increased yield point ($\sigma_{0,2}$)
5. Ability to relax strains in the range of thermocycling.
6. Decreased elastic modulus.

Literature data on this type materials have been analyzed, that enabled to single out the following groups of alloys:

1. Invar Fe-(38-47%)Ni and Fe-Ni-Co alloys;
 2. Heat resistant alloys of Fe-Ni-Cr and Ni-Cr systems with the composition Fe-(30-50%)Ni-(12-30%)Cr and Ni-20% Cr;
 3. Binary alloys Fe-(20-40%)Cr, Fe-(10-35%)V, Fe-(10-20%)W, Fe-(15-30%)Mo;
 4. Titanium alloys Ti-V, Ti-Cr, Ti-Mo, Ti-Nb;
 5. Alloys of Fe-Ni-Co-Cr system with the composition Fe-(30-45%)Ni-(10-40%)Co-(6-25%)Cr.
- The majority of the above alloys did not meet all the listed requirements. In particular, up to the last moment the heat – resistant materials with the heat expansion close to that of Zr ceramics were not available.

To create multifunctional, by a large number of parameters, alloys based on the Fe-Ni system including heat – resistant invar alloys with the high level of mechanical properties, we have developed a new scientific approach. Its essence is in that by means of creating in the alloy the adjustable combination of nano (submicro) – regions with the specified atomic-crystal, magnet and electron configurations, one may provide the required thermophysical, mechanical and heat-

resistant properties in the predetermined combinations. Formation of the required local atomic-crystal and magnet structure is effected by the selection of composition, controlled phase transformations, dozed deformation and heating. Based on the results of a thermodynamic analysis and on the determined regularities between the fine atomic-crystal and magnet structures and phase transformations, we have determined the challenging range of concentrations in Fe-Ni-Co-Cr alloys, in which requirements for the coupling with the Zr ceramics of the FC may realized. The Ni and Co content is close to that of the heat-resistant alloys, while the Cr concentration amounts to 5-15%.

The ingots with the mass of ~1 kg were smelted in an induction-vacuum furnace and forged in the air atmosphere at 1100-900 °C. The samples designed for dilatometric measurements had the form of a cylinder with the dimensions $\varnothing 4\times 25$ mm. Heat expansion measurements were carried out using a quartz dilatometer Linsais (Germany) in the temperature range of 20-100- °C.

It was determined that the elongation Δ/l of the samples of all the examined alloys increases as the temperature grows, but the character of the Δ/l temperature dependence is substantially determined by the composition. For the alloys with a comparatively low Curie temperature ($T_C < 100$ °C) of the composition Fe-Ni(<30%)-Cr(>10-%) and high enough Curie temperature ($T_C > 600$ °C) of the composition Fe-Ni(>30%)-Co(>34%)-Cr(<10-%)) the Δ/l value changes practically linearly with the temperature. If T_C is in the range of 100-500 °C, then the curves $\Delta/l=f(T)$ are composed of two regions with different slopes and contain a distinct inflexion point, T_{inf} . At temperatures below T_{inf} one may observe lower values of the thermal coefficient of linear expansion, while at $T > T_{inf}$ these coefficients are higher. According to the available data T_{inf} is determined by the peculiarities of the magnetic structure in the region of the Curie point. Generally, T_{inf} is approximately 50-100 °C lower than T_C . Temperature T_{inf} increases as the Ni and Co

content rises and decreases with the increase of Cr concentration.

For the studied Fe-Ni-Co-Cr and Fe-Cr alloys, the least difference in linear expansion temperature coefficient with the ceramics $ZrO_2+12\%Y_2O_3$ is observed for the H32K20X6, H40K20X10, H2K62X10 and X20 alloys. They have been investigated more thoroughly. Besides measuring the thermal coefficient of linear expansion, the calculations have been made of:

- the difference between thermal coefficients of linear expansion of the metal and ceramics, $\Delta TCLE$;
- internal strains in the juncture metal/ceramics, σ^s , and their dependence on temperature;
- the relation between the internal strains in the juncture and the metal yield point, $\sigma^s/\sigma_{0.2}$.

Moreover, an estimation of the relaxed strains in the juncture metal/ceramics was made.

The common characteristics of the $\Delta TCLE$ temperature functions of the promising materials under development are as follows. At comparatively low temperatures, the $\Delta TCLE$ dependence on temperature is insignificant. The essential changes begin higher than 400-500 °C and at 800 °C, $\Delta TCLE$ achieves the value of $(2-2.5)\times 10^{-6} K^{-1}$, which is independent on the alloy composition.

For the known heat-resistant X20H80 and X16H45IO3 alloys, $\Delta TCLE$ changes with the temperature in a similar way, however the $\Delta TCLE$ value 3-10 times exceeds the corresponding value for the alloys investigated. Especially tangible is the difference between the two types of materials under consideration below 500 °C, i.e. in the region of temperatures where the strain relaxation in the juncture metal/ceramics is difficult. For example, $\Delta TCLE$ equals to $\sim 5.5\times 10^{-6} K^{-1}$ for X20H80 and to $\sim 7\times 10^{-6} K^{-1}$ for X16H45IO3. That essentially differs from the values $(0.2-1.5)\times 10^{-6} K^{-1}$, characteristic to the alloys under development. The results of investigation into the strains in the

juncture metal/ceramics permit to make the following conclusions.

- In the region of temperatures where the relaxation processes are hampered, the strain level in the junctures of the studied alloys with Zr ceramics does not exceed 25 H/mm², that comprises $\sim 10\%$ of the yield point. For the known heat-resistant alloys, $\sigma^s \approx 200$ N/mm² in this range of temperatures, which is close to the yield point and even exceeds it.
- In the range of temperatures where the relaxation processes are facilitated (500-800 °C), σ^s of the materials under development does not exceed 110 N/mm², that is close to the yield point, $\sigma^s/\sigma_{0.2} \leq 1$. For the known heat-resistant alloys, in this region of temperatures σ^s achieves 240-400 N/mm², which 2-3 times exceeds the yield point.

The residual strains in the material remaining after relaxation at heating were estimated. It was supposed that the relaxation occurs according to the exponential law

$$\sigma_{rel.} = \sigma_o \exp(-bT)^k,$$

where b and k are the constants. The time and temperature dependence of $\sigma_{rel.}/\sigma_o$ relation is close to that for the alloys H42X5T1 and ЭИ142. The results of corresponding computations for the alloys under development demonstrate that the $\sigma_{rel.}$ value is close to the strain value in the juncture. The relaxation effects are revealed under the temperatures above 400-500 °C. With the temperature increase the level of the residual strains after relaxation decreases and at 700-800 °C this decrease achieves a 5-7-fold level. For the commercial alloys of the X20H80 type, the level of the residual strains 2-3 times exceeds the one for the materials under development for the whole range of operating temperatures.

Investigations were carried out within the frameworks of the ISTC Project №2281p.

ЖАРОСТОЙКИЕ ИНВАРНЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ СОГЛАСОВАНИЯ С КЕРАМИКОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.

Ю.Л.Родионов, И.А.Кормс, С.В.Мишанин¹⁾ и Б.М.Могутнов.

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П.Бардина, 9/23, 2^я Бауманская ул., Москва 105005, Россия

¹⁾Российский Федеральный Ядерный Центр-Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров Нижегородской обл. 607190, Россия.

Работа посвящена разработке сплавов для согласования по тепловому расширению с циркониевой керамикой $ZrO_2+(10-12)\% Y_2O_3$ топливных элементов, работающих при температуре 800- 900 °С. Металлические материалы, используемые для изготовления компонентов таких элементов, должны обладать следующим комплексом свойств.

7. Жаростойкость до 900 °С в сочетании с хорошей коррозионной стойкостью.
8. Величина теплового расширения в диапазоне температур 100 - 850 °С должна быть в интервале $(6,9-10)\times 10^{-6} K^{-1}$.
9. Стабильность свойств при термоциклировании в интервале 200-850 °С.
10. Повышенный предел текучести ($\sigma_{0,2}$)
11. Способность к релаксации напряжений в диапазоне термоциклирования.
12. Пониженный модуль упругости.

Проведен анализ литературных данных по материалам рассматриваемого типа, который позволил выделить следующие группы сплавов:

6. Инварные Fe-(38-47%)Ni и Fe-Ni-Co сплавы;
7. Жаростойкие сплавы систем Fe-Ni-Cr и Ni-Cr состава Fe-(30-50%)Ni-(12-30%)Cr и Ni-20% Cr;
8. Двойные сплавы Fe-(20-40%)Cr, Fe-(10-35%)V, Fe-(10-20%)W, Fe-(15-30%)Mo;
9. Титановые сплавы Ti-V, Ti-Cr, Ti-Mo, Ti-Nb;
10. Сплавы системы Fe-Ni-Co-Cr составов Fe-(30-45%)Ni-(10-40%)Co-(6-25%)Cr.

Большинство указанных сплавов не удовлетворяло всем перечисленным требованиям. В частности до последнего времени отсутствовали жаростойкие материалы с тепловым расширением близким к циркониевой керамике.

Для создания многофункциональных по большому числу параметров сплавов на основе системы железо-никель, в том числе жаростойких инварных сплавов с высоким

уровнем механических свойств, нами разработан новый научный подход. Его сущность состоит в том, что путем создания в сплаве регулируемого сочетания нано (субмикро)-областей с определенными атомно-кристаллическими, магнитными и электронными конфигурациями можно обеспечить необходимые теплофизические, механические и жаростойкие свойства в заданных комбинациях. Формирование необходимой локальной атомно-кристаллической и магнитной структуры производится подбором состава, контролируемые фазовыми превращениями, дозированной деформацией и нагревом.

На основании результатов термодинамического анализа, а также установленных закономерностей между тонкой атомно-кристаллической и магнитной структурами и фазовыми превращениями, нами определен перспективный диапазон концентраций компонентов системы Fe-Ni-Co-Cr, в котором могут быть реализованы требования, предъявляемые к сплавам для соединения с циркониевой керамикой топливных элементов. Содержание никеля и кобальта близко к известным жаростойким сплавам, а концентрация хрома составляет 5-15%.

Слитки весом ~1 кг выплавляли в индукционно-вакуумной печи и проковывали на воздухе при 1100-900 °С. Образцы для дилатометрических измерений имели вид цилиндров размером $\varnothing 4 \times 25$ мм. Измерения теплового расширения проводили с помощью кварцевого дилатометра Linsais (Германия) в диапазоне температур 20-100- °С.

Установлено, что удлинение $\Delta l/l$ образцов всех изученных сплавов увеличивается с ростом температуры, причем характер температурной зависимости $\Delta l/l$ в значительной степени определяется составом. Для сплавов с сравнительно низкой температурой Кюри ($T_C < 100$ °С) состава

Fe-Ni(<30%)-Cr(>10-%)) и достаточно высокой температурой Кюри ($T_C > 600$ °C) состава Fe-Ni(>30%)-Co(>34%)-Cr(<10-%) величина $\Delta l/l$ изменяется с температурой практически линейно. Если T_C находится в диапазоне 100-500 °C, то на кривых $\Delta l/l = f(T)$ выявляются два участка с различными наклонами и отчетливо проявляется температура перегиба, $T_{пер}$. При температурах ниже $T_{пер}$, наблюдаются более низкие значения ТКЛР, в то время как при $T > T_{пер}$, значения ТКЛР более высокие. Согласно имеющимся данным $T_{пер}$ определяется особенностями магнитной структуры в окрестностях точки Кюри. Как правило, $T_{пер}$ приблизительно на 50-100 °C ниже T_C . Температура $T_{пер}$ увеличивается с повышением содержания никеля и кобальта и уменьшается с ростом концентрации хрома.

Для изученных сплавов Fe-Ni-Co-Cr и Fe-Cr наименьшие различия по ТКЛР с керамикой $ZrO_2 + 12\% Y_2O_3$ наблюдаются для сплавов H32K20X6, H40K20X10, H2K62X10 и X20. Они подверглись более полному исследованию. Кроме измерения ТКЛР проводили расчеты

- Разности между ТКЛР металла и керамики, $\Delta TKLR$;
- Внутренних напряжений в спае металл/керамика, σ^s , в зависимости от температуры;
- Отношения внутренних напряжений в спае к пределу текучести металла, $\sigma^s/\sigma_{0.2}$.

Кроме того, была проведена оценка релаксированных напряжений в спае металл-керамика.

Общими характеристиками температурных функций $\Delta TKLR$ разрабатываемых перспективных материалов являются следующие. При сравнительно невысоких температурах температурный ход $\Delta TKLR$ незначителен. Существенные изменения начинаются выше 400-500 °C и при 800 °C $\Delta TKLR$ достигает значения $(2-2.5) \times 10^{-6} K^{-1}$, которое не зависит от состава композиции.

Для известных жаростойких сплавов X20H80 и X16H45Ю3 $\Delta TKLR$ изменяется с температурой подобным образом, однако величина $\Delta TKLR$ превосходит соответствующее значение для разрабатываемых сплавов в 3-10 раз. Особенно значимо различие двух рассматриваемых типов материалов ниже 500 °C, то есть в области температур, где релаксация напряжений в спаях

металл/керамика затруднена. В частности для X20H80 $\Delta TKLR$ равна $\sim 5.5 \times 10^{-6} K^{-1}$, а для X16H45Ю3 - $\sim 7 \times 10^{-6} K^{-1}$. Это существенно отличается от величин $(0.2-1.5) \times 10^{-6} K^{-1}$, характерных для разрабатываемых сплавов.

Результаты изучения напряжений в спае металл/керамика позволяют сделать следующие заключения.

- В области температур, где релаксационные процессы затруднены, уровень напряжений в спаях разрабатываемых сплавов с циркониевой керамикой не превышает 25 Н/мм², что составляет $\sim 10\%$ от предела текучести. Для известных жаростойких сплавов в этой области температур $\sigma^s \approx 200$ Н/мм², что близко к пределу текучести и даже превышает его.
- В области температур, где релаксационные процессы облегчены (500-800 °C) σ^s разрабатываемых материалов не превышает 110 Н/мм², что близко к пределу текучести, $\sigma^s/\sigma_{0.2} \leq 1$. Для известных жаростойких сплавов в этой области температур σ^s достигает 240-400 Н/мм², что в 2-3 раза превышает предел текучести.

Проведена оценка напряжений, остающихся в материале в результате релаксации при нагреве. Предполагалось, что релаксация происходит по экспоненциальному закону

$$\sigma_{rel.} = \sigma_0 \exp(-bT)^k,$$

где b и k - постоянные. Зависимость отношения $\sigma_{rel.}/\sigma_0$ от времени и температуры близка к таковой для сплавов H42X5T1 и ЭИ142. Результаты соответствующих расчетов для разрабатываемых сплавов показывают $\sigma_{rel.}$ близко к величине напряжения в спае. Эффекты релаксации проявляются при температурах выше 400-500 °C. С повышением температуры уровень остаточных после релаксации напряжений уменьшается и при 700-800 °C это уменьшение достигает 5-7-кратного уровня. Для промышленных сплавов типа X20H80 уровень остаточных после релаксации напряжений в 2-3 раза выше чем в разрабатываемых материалах для всего диапазона рабочих температур.

Исследование проведено в рамках проекта МНТЦ №2281р.